

# Improving resolution and preventing melt edges in the laser engraving of flexographic printing elements by using an oxide, silicate or zeolitic filler (e.g. titanium dioxide or nanoscalar silica) with a transparent relief layer

Patent number: DE10113926  
 Publication date: 2002-09-26  
 Inventor: HILLER MARGIT (DE); SCHADEBRODT JENS (DE); KACZUN JUERGEN (DE); NIEDERSTADT DIETER (DE)  
 Applicant: BASF DRUCKSYSTEME GMBH (DE)  
 Classification:  
 - international: G03F7/09  
 - european: B41C1/05  
 Application number: DE20011013926 20010321  
 Priority number(s): DE20011013926 20010321

## Also published as:

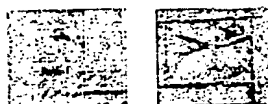
WO02076739 (A1)  
 EP1315617 (A1)  
 US2004089180 (A1)  
 EP1315617 (B1)

Report a data error here

## Abstract of DE10113926

The invention relates to a method for producing flexographic printing forms by engraving a printing relief on a flexographic printing element that can be laser engraved, said element having a photochemically cross-linked relief layer. The relief layer is transparent and comprises oxidic, siliceous or zeolitic solid matter with a particle size of between 1 and 400 nm in a quantity of between 0.1 and 8 wt. % in relation to the quantity of all components in the relief layer. The finely-divided filler in a layer used in laser engraving for manufacture of a flexographic printing element is an oxide, silicate or zeolitic solid of particle size 1-40nm at 0.1-8 wt.% and the relief layer is transparent. The process comprising conventional laser engraving on a layer which is fully crosslinked by actinic light and which comprises an elastomer binder, polymerizable compound, initiator (system) and finely-divided filler on a 3-D support.

Flexographic printing plate according to Example 1 without filler after laser engraving



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 101 13 926 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**G 03 F 7/09**

②① Aktenzeichen: 101 13 926.8  
②② Anmeldetag: 21. 3. 2001  
④③ Offenlegungstag: 26. 9. 2002

DE 101 13 926 A 1

⑦① Anmelder:  
BASF Drucksysteme GmbH, 70469 Stuttgart, DE

⑦② Erfinder:  
Hiller, Margit, Dr., 97753 Karlstadt, DE;  
Schadebrodt, Jens, Dr., 55118 Mainz, DE; Kaczun,  
Jürgen, Dr., 67150 Niederkirchen, DE; Niederstadt,  
Dieter, 70499 Stuttgart, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Flexodruckplatten mittels Lasergravur

⑤⑦ Verfahren zur Herstellung von Flexodruckformen durch Eingravieren eines druckenden Reliefs in ein lasergravierbares Flexodruckelement, das eine fotochemisch vernetzte Reliefschicht aufweist, wobei die Reliefschicht transparent ist und einen oxidischen, silikatischen oder zeolithischen Feststoff mit einer Partikelgröße zwischen 1 und 400 nm in einer Menge von 0,1 bis 8 Gew.-% bzgl. der Menge aller Komponenten der Reliefschicht umfasst.

DE 101 13 926 A 1

## Beschreibung

- [0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Flexodruckformen durch Eingravieren eines druckenden Reliefs in ein lasergravierbares Flexodruckelement, das eine fotochemisch vernetzte Reliefschicht aufweist, wobei die Reliefschicht transparent ist und einen oxidischen, silikatischen oder zeolithischen Feststoff mit einer Partikelgröße zwischen 1 und 400 nm in einer Menge von 0,1 bis 8 Gew.-% bzgl. der Menge aller Komponenten der Reliefschicht umfasst.
- [0002] Bei der Technik der Laser-Direktgravur zur Herstellung von Flexodruckformen wird ein zum Drucken geeignetes Relief direkt in eine dazu geeignete Reliefschicht eingraviert. Die Gravur von Gummidruckzylindern mittels Lasern ist zwar prinzipiell seit Ende der 60er-Jahre bekannt. Breiteres wirtschaftliches Interesse hat diese Technik aber erst in den letzten Jahren mit dem Aufkommen von verbesserten Lasersystemen gewonnen. Zu den Verbesserungen bei den Lasersystemen zählen bessere Fokussierbarkeit des Laserstrahls, höhere Leistung sowie computergesteuerte Strahlführung.
- [0003] Die Laser-Direktgravur weist gegenüber der konventionellen Herstellung von Flexodruckplatten mehrere Vorteile auf. Eine Reihe von zeitaufwändigen Verfahrensschritten, wie Erstellung eines fotografischen Negativs oder Entwickeln und Trocknen der Druckform, können entfallen. Weiterhin lässt sich die Flankenform der einzelnen Reliefelemente bei der Lasergravur-Technik individuell gestalten. Während bei Photopolymerplatten die Flanken eines Reliefpunktes von der Oberfläche bis zum Reliefgrund kontinuierlich auseinanderlaufen, kann mittels Lasergravur auch eine im oberen Bereich senkrecht oder fast senkrecht abfallende Flanke, die sich erst im unteren Bereich verbreitert, eingraviert werden. Somit kommt es auch mit zunehmender Abnutzung der Platte während des Druckvorganges zu keiner oder allenfalls einer geringen Tonwertzunahme. Weitere Einzelheiten zur Technik der Lasergravur sind beispielsweise dargestellt in "Technik des Flexodrucks", S. 173 ff., 4. Aufl., 1999, Coating Verlag, St. Gallen, Schweiz.
- [0004] EP-B 640 043 und EP-B 640 044 offenbaren einschichtige bzw. mehrschichtige elastomere lasergravierbare Aufzeichnungselemente zur Herstellung von Flexodruckplatten. Die Elemente bestehen aus "verstärkten" elastomeren Schichten. Zur Herstellung der Schicht werden elastomere Bindemittel, insbesondere thermoplastische Elastomere wie beispielsweise SBS-, SIS- oder SEBS-Blockcopolymere eingesetzt. Durch die sogenannte Verstärkung wird die mechanische Festigkeit der Schicht erhöht. Die Verstärkung wird entweder durch bestimmte Füllstoffe, fotochemische bzw. thermochemische Vernetzung oder Kombinationen davon erreicht. Aufgabe der Verstärkungsfüllstoffe ist es, die mechanischen Eigenschaften der lasergravierbaren Aufzeichnungselemente, beispielsweise der Zugfestigkeit, Steifigkeit oder Abrasivität, zu verbessern. Hierzu sind größere Mengen an Füllstoffen erforderlich. Die Beispiele von EP-B 640 043 offenbaren den Zusatz von 10 bis 25 Gew.-% Ruß bezüglich der Summe aller Komponenten der Schicht als Verstärkungsfüllstoff.
- [0005] Die genannten Aufzeichnungsmaterialien können darüber hinaus auch noch stark gefärbte Pigmente oder Farbstoffe als IR-Absorber zur Steigerung der Empfindlichkeit gegenüber Laserstrahlung aufweisen. Ruß erfüllt eine Doppelfunktion und wirkt sowohl als IR-Absorber wie als Verstärkungsfüllstoff.
- [0006] Die Verwendung von stark gefärbten IR-Absorbern führt zu weitgehend opaken Schichten. Derartige Schichten lassen sich als Ganzes nicht mehr fotochemisch vernetzen, da die Eindringtiefe der aktinischen Strahlung aufgrund der sehr starken Absorption nur begrenzt ist. Als Lösung schlägt EP-B 640 043 daher vor, eine dicke Schicht durch Gießen einer Vielzahl dünner Schichten, jeweils gefolgt von fotochemischer Vernetzung jeder Einzelschicht, herzustellen. Dieses Vorgehensweise ist jedoch umständlich, teuer und macht auch andere Produktionsanlagen erforderlich.
- [0007] Zur Herstellung von Flexodruckplatten mittels Lasergravur können aber prinzipiell auch handelsübliche fotopolymerisierbare Flexodruckelemente ohne IR-Absorber eingesetzt werden. Die Empfindlichkeit üblicher elastomerer Bindemittel gegenüber CO<sub>2</sub>-Lasern (Wellenlänge ca. 10 µm) ist im Regelfalle ausreichend zur Lasergravur. US 5,259,311 offenbart ein Verfahren, bei dem in einem ersten Schritt ein konventionelles Flexodruckelement durch vollflächige Bestrahlung fotochemisch vernetzt und in einem zweiten Schritt mittels eines Lasers ein druckendes Relief eingraviert wird.
- [0008] Die Verwendung konventioneller Flexodruckelemente zur Lasergravur hat den großen Vorteil, dass keine neuen Produktionsanlagen für eine neuartige Produktlinie erforderlich sind, sondern die bestehenden Anlagen verwendet werden können.
- [0009] Bei der Lasergravur konventioneller Flexodruckelemente verbleiben aber dennoch eine Reihe von technischen Problemen zu lösen.
- [0010] Im Idealfalle sollten die Reliefschichten von lasergravierbaren Flexodruckelementen im Zuge der Lasergravur nicht schmelzen, sondern es sollte möglichst ein direkter Übergang der Abbauprodukte in die Gasphase stattfinden. Das vorherige Aufschmelzen der Schicht ist nachteilig: Es können sich Schmelzränder um eingravierte Vertiefungen herum bilden, und die Kanten der Reliefelemente werden unschärfer. Mit Flexodruckformen, die derartige Unregelmäßigkeiten aufweisen, werden Drucke schlechterer Qualität erhalten als mit Druckformen ohne solche Unregelmäßigkeiten.
- [0011] Die vergleichsweise weichen Reliefschichten von üblichen Flexodruckplatten, insbesondere solche mit thermoplastischen Elastomeren als Bindemittel, neigen jedoch im Zuge der Lasergravur stark dazu, Schmelzränder zu bilden.
- [0012] Weiterhin ist die Auflösung derartiger Flexodruckplatten häufig unbefriedigend. In der Praxis sind die vom Laser eingravierten Linien weitaus breiter als eigentlich erwünscht, so dass zwei dicht benachbarte Vertiefungen, die eigentlich durch einen Mittelsteg voneinander getrennt bleiben sollten, zu einer einzigen Vertiefung zusammenfallen.
- [0013] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Flexodruckformen mittels Lasergravur bereitzustellen, mit dem das Auftreten von Schmelzrändern vermieden und eine deutlich höhere Auflösung erzielt werden kann. Die als Ausgangsmaterial für das Verfahren verwendeten Flexodruckelemente sollten auf den gleichen Produktionsanlagen wie konventionelle Flexodruckelemente produziert werden können.
- [0014] Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich durch den Zusatz von feinteiligen oxidischen, silikatischen oder zeolithischen Füllstoffen zu lasergravierbaren Flexodruckelementen deren Auflösungsvermögen erheblich verbessern lässt, und gleichzeitig auch das Auftreten von Schmelzrändern vermieden wird. Es war auch für den Fachmann besonders überraschend und unerwartet, dass bereits geringe Mengen der besagten Füllstoffe ausreichend sind, um den ge-

schilderten Effekt zu erzielen.

[0015] Dementsprechend wurde ein Verfahren zur Herstellung von transparenten Flexodruckformen durch Eingravieren eines druckenden Reliefs in ein lasergravierbares Flexodruckelement gefunden, das eine transparente Reliefschicht aufweist, die durch fotochemische Vernetzung erhalten wurde, wobei die Reliefschicht 0,1 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.-% eines oxidischen, silikatischen oder zeolithischen Feststoffes mit einer Partikelgröße zwischen 1 und 400 nm umfasst.

[0016] Zu der Erfindung ist im Einzelnen das Folgende auszuführen:

[0017] Für das erfindungsgemäße Verfahren wird ein Flexodruckelement eingesetzt, welches mindestens eine auf einem dimensionsstabilen Träger aufgebrachte, transparente und lasergravierbare elastomere Schicht aufweist, die fotochemisch vernetzt worden ist.

[0018] Unter dem Begriff "lasergravierbar" ist zu verstehen, dass die Reliefschicht die Eigenschaft besitzt, Laserstrahlung, insbesondere die Strahlung eines IR-Lasers, zu absorbieren, so dass sie an solchen Stellen, an denen sie einem Laserstrahl ausreichender Intensität ausgesetzt ist, entfernt oder zumindest abgelöst wird. Vorzugsweise wird die Schicht dabei ohne vorher zu Schmelzen verdampft oder thermisch oder oxidativ zersetzt, so dass ihre Zersetzungsprodukte in Form von heißen Gasen, Dämpfen, Rauch oder kleinen Partikeln von der Schicht entfernt werden.

[0019] Der Begriff "transparent" ist so zu verstehen, dass die Reliefschicht des lasergravierbaren Elements genauso wie übliche photopolymerisierbare Flexodruckplatten weitgehend durchsichtig ist, d. h. dass sich darunter befindliche Strukturen mit dem bloßen Auge erkannt werden können. Dies schließt nicht aus, dass die Platte in einem gewissen Maße eingefärbt sein kann.

[0020] Beispiele geeigneter dimensionsstabiler Träger sind insbesondere Folien aus Metallen wie Stahl, Aluminium, Kupfer oder Nickel oder aus Kunststoffen wie Polyethylenterephthalat (PET), Polyethylnaphthalat (PEN), Polybutylenterephthalat, Polyamid oder Polycarbonat. Als dimensionsstabile Träger kommen vor allem dimensionsstabile Polyesterfolien, insbesondere PET- oder PEN-Folien oder aber dünne, flexible Träger aus Aluminium oder rostfreiem Stahl in Frage. Als Träger können auch konische oder zylindrische Röhren aus den besagten Materialien, sogenannte Sleeves, eingesetzt werden. Für Sleeves eignen sich auch Glasfasergewebe oder Verbundmaterialien aus Glasfasern und geeigneten polymeren Werkstoffen.

[0021] Zur besseren Haftung der lasergravierbaren Schicht kann der dimensionsstabile Träger mit einer geeigneten Haftschicht beschichtet werden.

[0022] Die transparente, lasergravierbare Schicht umfasst mindestens ein elastomeres Bindemittel. Als elastomere Bindemittel für die lasergravierbare Schicht sind insbesondere solche Polymere geeignet, die 1,3-Dien-Monomere wie Isopren oder Butadien einpolymerisiert enthalten. Je nach Art des Einbaues der Monomeren weisen derartige Bindemittel vernetzbare Olefin-Gruppen als Bestandteil der Hauptkette (1,4-Einbau) oder als Seitengruppe auf (1,2-Einbau). Als Beispiele seien Naturkautschuk, Polybutadien, Polyisopren, Styrol-Butadien-Kautschuk, Nitril-Butadien-Kautschuk, Butyl-Kautschuk, Styrol-Isopren-Kautschuk, Polynorbornen-Kautschuk oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) genannt.

[0023] Es können aber auch prinzipiell Ethylen-Propylen-, Ethylen-Acrylester-, Ethylen-Vinylacetat oder Acrylat-Kautschuke eingesetzt werden. Weiterhin geeignet sind auch hydrierte Kautschuke oder elastomere Polyurethane. Es können auch modifizierte Bindemittel eingesetzt werden, bei denen vernetzbare Gruppen durch Pfropfungsreaktionen in das polymere Molekül eingeführt werden. Besonders bevorzugt sind in organischen Lösungsmitteln lösliche Bindemittel, weil diese Bindemittel mit wässrigen Druckfarben oder alkoholisch/wässrigen Druckfarben meist nur eine geringe Quellung aufweisen.

[0024] Insbesondere geeignet als elastomere Bindemittel sind thermoplastisch elastomere Blockcopolymere aus Alkenylaromaten und 1,3-Dienen. Bei den Blockcopolymeren kann es sich sowohl um lineare Blockcopolymere oder auch um radiale Blockcopolymere handeln. Üblicherweise handelt es sich um Dreiblockcopolymere vom A-B-A-Typ, es kann sich aber auch um Zweiblockpolymere vom A-B-Typ handeln, oder um solche mit mehreren alternierenden elastomeren und thermoplastischen Blöcken, z. B. A-B-A-B-A. Es können auch Gemische zweier oder mehrerer unterschiedlicher Blockcopolymerer eingesetzt werden. Handelsübliche Dreiblockcopolymere enthalten häufig gewisse Anteile an Zweiblockcopolymeren. Die Dien-Einheiten können 1,2- oder 1,4-verknüpft sein. Sie können auch ganz oder teilweise hydriert sein. Es können sowohl Blockcopolymere vom Styrol-Butadien wie vom Styrol-Isopren-Typ eingesetzt werden. Sie sind beispielsweise unter dem Namen Kraton® im Handel erhältlich. Weiterhin einsetzbar sind auch thermoplastisch elastomere Blockcopolymere mit Endblöcken aus Styrol und einem statistischen Styrol-Butadien-Mittelblock, die unter dem Namen Styroflex® erhältlich sind.

[0025] Die Art und die Menge des eingesetzten Bindemittels werden vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften der Reliefschicht gewählt. Im Regelfalle hat sich eine Menge von 45 bis 95 Gew.-% des Bindemittels bezüglich der Menge aller Bestandteile der lasergravierbaren Schicht bewährt. Es können auch Gemische verschiedener Bindemittel eingesetzt werden.

[0026] Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Reliefschicht ein anorganischer Feststoff zugesetzt.

[0027] Die Partikelgröße des erfindungsgemäß zugesetzten Feststoffes liegt zwischen 1 und 400 nm. Bevorzugt liegt die Partikelgröße zwischen 2 und 200 nm und ganz besonders bevorzugt zwischen 5 und 100 nm. Sie ist somit kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes. Die lasergravierbare Schicht, die den Füllstoff enthält, erscheint dementsprechend transparent. Bei runden oder annähernd runden Partikeln bezieht sich die Angabe der Partikelgröße auf den Durchmesser, bei unregelmäßig geformten, wie beispielsweise bei nadelförmigen Partikeln auf die längste Achse. Unter Partikelgröße ist die Primärpartikelgröße zu verstehen. Es versteht sich für den Fachmann von selbst, dass Feststoffpartikel mit abnehmender Primärpartikelgröße immer stärker zur Agglomeration neigen, und dementsprechend größere Sekundärpartikel bilden. Sie müssen daher für die Anwendung in einer bestimmten Matrix üblicherweise sehr intensiv dispergiert werden.

[0028] Insbesondere bewährt zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens haben sich Füllstoffe mit einer

spezifischen Oberfläche zwischen 30 und 300 m<sup>2</sup>/g und ganz besonders solche mit 100 bis 200 m<sup>2</sup>/g.

[0029] Die Füllstoffe sind im allgemeinen farblos. Die Erfindung umfasst aber auch, für Spezialanwendungen farbige Füllstoffe einzusetzen, vorausgesetzt, die Reliefschicht bleibt transparent und die fotochemische Vernetzung der Reliefschicht wird dadurch nicht beeinträchtigt.

5 [0030] Der zugesetzte Füllstoff wird aus der Gruppe der oxidischen, silikatischen oder zeolithischen Feststoffe ausgewählt.

[0031] Beispiele für geeignete Füllstoff sind feinteilige Mikroglasspartikel, wie beispielsweise Spherglas® (Fa. Dotters-Ballotini). Als Silikat eingesetzt werden können beispielsweise feinteiliger Bentonit oder Aluminosilikate wie feinteilige Feldspäte.

10 [0032] Als oxidische Feststoffe sind insbesondere Oxide oder Mischoxide der Elemente Silicium, Aluminium, Magnesium, Titan oder Calcium geeignet. Diese können auch noch zusätzlich Dotierungsstoffe enthalten. Es versteht sich für den Fachmann von selbst, dass feinteilige anorganische Feststoffe immer gewisse Mengen an Wasser entweder oberflächlich adsorbiert oder chemisch gebunden haben. Eingesetzt werden können Oxide, die durch Fällungsprozesse erhalten wurden, wie beispielsweise Fällungskieselsäure. Ganz besonders geeignet sind pyrogene Oxide, also durch thermische Zersetzung geeigneter Ausgangsprodukte erhaltene Verbindungen. Insbesondere können pyrogene Siliciumdioxide

15 pyrogene Aluminiumoxide, pyrogene aluminiumdotierte Siliciumdioxide oder pyrogene Titandioxide eingesetzt werden. Derartige Oxide sind beispielsweise unter dem Namen Aerosil® (Fa. degussa.) im Handel erhältlich. Die Füllstoffe können auch mit geeigneten Dispergierhilfsmitteln, Haftvermittlern oder Hydrophobierungsmitteln belegt sein. Es können auch Gemische von zwei oder mehreren Füllstoffen eingesetzt werden.

20 [0033] Erfindungsgemäß werden für das Verfahren 0,1 bis 8 Gew.-% des feinteiligen Füllstoffes eingesetzt. Die Mengenangabe bezieht sich auf die Summe aller Bestandteile der lasergravierbaren Reliefschicht. Bevorzugt umfasst die Schicht 0,2 bis 5 Gew.-% des Füllstoffes und ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 2 Gew.-%.

[0034] Die lasergravierbare Schicht ist fotochemisch vernetzt. Zur fotochemischen Vernetzung werden der lasergravierbaren Aufzeichnungsschicht im Regelfalle polymerisierbare monomere oder oligomere Verbindungen zugegeben werden, die polymerisierbare Gruppen aufweisen. Polymerisierbare bzw. vernetzbare Gruppen können aber auch Bestandteile des elastomeren Bindemittels selbst sein, wobei es sich um vernetzbare Gruppen in der Hauptkette, um endständige Gruppen und/oder um seitenständige Gruppen handeln kann. Die Monomeren sollen mit den Bindemitteln verträglich sein und mindestens eine polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Gruppe aufweisen. Als besonders vorteilhaft haben sich Ester oder Amide der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit mono- oder polyfunktionellen Alkoholen, Aminen, Aminoalkoholen oder Hydroxyethern und -estern, Styrol oder substituierte Styrole, Ester der Fumar- oder Maleinsäure

30 Acrylyl- oder Allylverbindungen erwiesen. Beispiele für geeignete Monomere sind Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Laurylacrylat, 1,4-Butandiolacrylat, 1,6-Hexandiolacrylat, 1,6-Hexandiolmethacrylat, 1,9-Nonandiolacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Dioctylfumarat, N-Dodecylmaleimid. Es können auch geeignete Oligomere mit olefinischen Gruppen eingesetzt werden. Selbstverständlich können auch Mischungen verschiedener Monomere bzw. Oligomere eingesetzt werden, vorausgesetzt diese sind miteinander verträglich. Die Gesamtmenge eventuell eingesetzter Monomere wird vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften der Aufzeichnungsschicht festgelegt. Sie richtet sich unter anderem beispielsweise danach, ob das polymere Bindemittel selbst schon über polymerisierbare Gruppen verfügt. Im Regelfalle sollten aber 45 Gew.-% bezüglich der Menge aller Bestandteile der lasergravierbaren Schicht nicht überschritten werden.

40 [0035] Zum fotochemischen Vernetzen können in bekannter Art und Weise Fotoinitiatoren wie beispielsweise Benzoin oder Benzoinderivate, wie  $\alpha$ -Methylbenzoin oder Benzoinether, Benzilderivate, wie z. B. Benzilketale, Acylarylphosphinoxide, Acylarylphosphinsäureester, Mehrkernchinone eingesetzt werden, ohne dass die Aufzählung darauf beschränkt sein soll. Die Vernetzung wird in an sich bekannter Art und Weise durch Bestrahlung mit aktinischer, also chemisch wirksamer Strahlung durchgeführt. Geeignet ist insbesondere UV-A-Strahlung mit einer Wellenlänge zwischen

45 320 und 400 nm, bzw. UV-A/VIS-Strahlung mit einer Wellenlänge von 320 bis ca. 700 nm. Die Art und Menge des Fotoinitiators wird vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften der Schicht festgelegt. Er wird beispielsweise darauf achten, bei der Verwendung von TiO<sub>2</sub> als Füllstoff einen Initiator einzusetzen, der nicht unterhalb 415 nm absorbiert. Im Regelfalle beträgt die Menge an Fotoinitiator zwischen 0,1 und 5 Gew.-%.

[0036] Die lasergravierbare Schicht kann zusätzlich Weichmacher enthalten. Beispiele für geeignete Weichmacher sind modifizierte und unmodifizierte Naturöle und -harze, Alkyl-, Alkenyl-, Arylalkyl- oder Arylalkenylester von Säuren, wie Alkansäuren, Arylcarbonsäuren oder Phosphorsäure; synthetische Oligomere oder Harze wie Oligostyrol, oligomere Styrol-Butadien-Copolymere, oligomere  $\alpha$ -Methylstyrol/p-Methylstyrol-Copolymere, flüssige Oligobutadiene, oder flüssige oligomere Acrylnitril-Butadien-Copolymere; sowie Polyterpene, Polyacrylate, Polyester oder Polyurethane, Polyethylen, Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuke oder  $\alpha$ -Methyl-Oligo(ethylenoxid). Beispiele besonders gut geeigneter Weichmacher sind paraffinische Mineralöle; Ester von Dicarbonsäuren wie Dioctyladipat oder terephthalsäuredioctylester; naphthenische Weichmacher oder Polybutadiene mit einem Molekulargewicht zwischen 500 und 5000 g/mol. Es können auch Gemische verschiedener Weichmacher eingesetzt werden. Die Menge des gegebenenfalls enthaltenen Weichmachers wird vom Fachmann entsprechend der gewünschten Härte der Druckplatte gewählt. Sie liegt in der Regel unter 40 Gew.-%, bevorzugt unter 20 Gew.-% und besonders bevorzugt unter 10 Gew.-% bzgl. der Summe aller Bestandteile des photopolymerisierbaren Gemisches.

60 [0037] Die lasergravierbare Schicht kann darüber hinaus auch noch Zusatzstoffe und Hilfsstoffe wie beispielsweise Farbstoffe, Dispergierhilfsmittel oder Antistatika enthalten. Die Menge derartiger Zusätze sollte im Regelfalle aber 10 Gew.-% bezüglich der Menge aller Komponenten der vernetzbaren, lasergravierbaren Schicht des Aufzeichnungselementes nicht überschreiten.

65 [0038] Das als Ausgangsmaterial eingesetzte Flexodruckelement kann auch mehrere lasergravierbare Schichten übereinander aufweisen. Diese lasergravierbaren, vernetzbaren Teilschichten können von gleicher, in etwa gleicher oder von unterschiedlicher stofflicher Zusammensetzung sein. Ein derartiger mehrschichtiger Aufbau, besonders ein zweischichtiger Aufbau, ist manchmal vorteilhaft, weil dadurch Oberflächeneigenschaften und Schichteigenschaften unabhängig

von einander verändert werden können, um ein optimales Druckergebnis zu erreichen. Das lasergravierbare Aufzeichnungselement kann beispielsweise eine dünne lasergravierbare Oberschicht aufweisen, deren Zusammensetzung im Hinblick auf optimale Farbübertragung ausgewählt wurde, während die Zusammensetzung der darunter liegenden Schicht im Hinblick auf optimale Härte oder Elastizität der Reliefschicht ausgewählt wurde. Erfindungswesentlich ist, dass mindestens die oberste Schicht den geschilderten Füllstoff enthält. Es ist aber empfehlenswert, dass alle Schichten den Füllstoff enthalten, zumindest alle Schichten bis zur maximal eingravierten Relieftiefe.

[0039] Das lasergravierbare Schicht kann beispielsweise durch Lösen bzw. Dispergieren aller Komponenten in einem geeigneten Lösemittel und Aufgießen auf einen Träger hergestellt werden. Bei mehrschichtigen Elementen können in prinzipiell bekannter Art und Weise mehrere Schichten aufeinander gegossen werden. Alternativ können die Einzelschichten beispielsweise auf temporäre Träger gegossen und die Schichten anschließend durch Kaschieren miteinander verbunden werden. Bevorzugt werden die lasergravierbaren Aufzeichnungselemente in prinzipiell bekannter Art und Weise durch Schmelzextrudieren gefolgt von Kalandrieren hergestellt. Eingesetzt werden können beispielsweise Doppelschneckenextruder. Dem Fachmann ist prinzipiell bekannt, welche Art von Schnecken er einsetzen muss, um eine sehr gleichmäßige Verteilung des Füllstoffes in der Masse zu gewährleisten.

[0040] Die Dicke der lasergravierbaren Schicht bzw. aller Schichten zusammen beträgt im Regelfalle zwischen 0,1 und 7 mm. Die Dicke wird vom Fachmann je nach dem gewünschten Verwendungszweck der Druckplatte geeignet gewählt.

[0041] Das als Ausgangsmaterial eingesetzte, vernetzbare, lasergravierbare Flexodruckelement kann optional weitere Schichten umfassen.

[0042] Beispiele derartigen Schichten umfassen eine elastomere Unterschicht aus einer anderen Formulierung, die sich zwischen dem Träger und der bzw. den lasergravierbaren Schicht(en) befindet und die nicht notwendigerweise lasergravierbar sein muss. Mit derartigen Unterschichten können die mechanischen Eigenschaften der Reliefdruckplatten verändert werden, ohne die Eigenschaften der eigentlichen druckenden Reliefschicht zu beeinflussen.

[0043] Dem gleichen Zweck dienen sogenannte elastische Unterbauten, die sich unter dem dimensionsstabilen Träger des lasergravierbaren Aufzeichnungselementes befinden, also auf der der lasergravierbaren Schicht abgewandten Seite des Trägers.

[0044] Weitere Beispiele umfassen Haftsichten, die den Träger mit darüber liegenden Schichten oder verschiedene Schichten untereinander verbinden.

[0045] Optional kann das lasergravierbare Flexodruckelement gegen mechanische Beschädigung durch eine, beispielsweise aus PET bestehende Schutzfolie geschützt werden, die sich auf der jeweils obersten Schicht befindet, und die jeweils vor dem Gravieren mit Lasern entfernt werden muss. Die Schutzfolie kann zur Erleichterung des Abziehens auch silikonisiert oder mit einer geeigneten Entklebeschicht versehen werden.

[0046] In einem weiteren Verfahrensschritt wird ein druckendes Relief mittels eines Lasers in die vernetzte, lasergravierbare Schicht eingraviert. Vorteilhaft werden Bildelemente eingraviert, bei denen die Flanken der Bildelemente zunächst senkrecht abfallen und sich erst im unteren Bereich des Bildelementes verbreitern. Dadurch wird eine gute Versockelung der Bildpunkte bei dennoch geringer Tonwertzunahme erreicht. Es können aber auch andersartig gestaltete Flanken der Bildpunkte eingraviert werden, z. B. ein treppenförmiges Relief.

[0047] Zur Lasergravur eignen sich insbesondere CO<sub>2</sub>-Laser mit einer Wellenlänge von 10640 nm. Die einzugravierende Bildinformation wird direkt aus den Lay-Out-Computersystem zur Laserapparatur übertragen. Der Laser kann entweder kontinuierlich oder gepulst betrieben werden.

[0048] Die zugesetzten feinteiligen Füllstoffe bewirken schon in geringen Mengen eine sehr deutliche Verbesserung der Druckeigenschaften der erhaltenen Druckform. Während ohne den Zusatz von Füllstoffen die lasergravierbare Schicht unter dem Einfluss der Laserstrahlung noch zum Rufschnitzen neigt und Schmelzränder beobachtbar sind, so lassen sich schon durch den Zusatz von 1% die Schmelzränder vollständig eliminieren. Gleichzeitig wird die erzielbare Auflösung deutlich verbessert.

[0049] Im Regelfalle kann die erhaltene Flexodruckform direkt eingesetzt werden. Falls gewünscht, kann die erhaltene Flexodruckform aber noch nachgereinigt werden. Durch einen solchen Reinigungsschritt werden losgelöste, aber eventuell noch nicht vollständig von der Plattenoberfläche entfernte Schichtbestandteile entfernt. Im Regelfalle ist einfaches Behandeln mit Wasser oder Alkoholen völlig ausreichend.

[0050] Die als Ausgangsmaterial zur Lasergravur eingesetzten Flexodruckelemente können auch konventionell mittels fotografischer Negative bildmäßig belichtet und entwickelt werden, ohne dass sich der Füllstoffgehalt nachteilig auf diesen Prozess auswirkt. Durch diese doppelte Nutzbarkeit wird eine besonders wirtschaftliche Produktion möglich.

[0051] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

#### Allgemeine Vorschrift Lasergravur

[0052] Für die Gravurversuche wurde eine Laseranlage mit rotierender Außentrommel eingesetzt (Meridian Finesse, Fa. ALE), die mit einem CO<sub>2</sub>-Laser mit 250 W Ausgangsleistung ausgerüstet ist. Der Laserstrahl wurde auf 20 µm Durchmesser fokussiert. Die zu gravierenden Flexodruckelemente wurden mit Klebeband auf die Trommel geklebt und die Trommel auf 250 U/min beschleunigt (Bahngeschwindigkeit an der Oberfläche der Trommel: 240 cm/s).

[0053] Als Testmotiv wurden unter anderem mit dem Laserstrahl zwei Linien mit einer Sollbreite von 20 µm im Abstand von 20, 40 und 60 µm in die Reliefschicht des Flexodruckelementes eingraviert. Ausgewertet wurde die tatsächliche erhaltene Breite der Linien und die Breite des zwischen den eingravierten Linien tatsächlich verbliebenen Abstandes. Weiterhin wurde die Gravurtiefe an einer vollständig freigelegten Stelle gemessen.

[0054] In einem zweiten Gravurversuch wurde ein vollständiges Testmotiv aus Vollflächen und verschiedenen Rasterelementen in das jeweilige Flexodruckelement eingraviert. Die Qualität der erhaltenen Flexodruckplatte wurde unter dem Mikroskop beurteilt.

# DE 101 13 926 A 1

## Vergleichsbeispiel 1

- 5 [0055] Ein lichtempfindliches Gemisch aus 78 Gew.-% eines SIS Blockcopolymers (Kraton® 1161, 12,5 Gew.-% Acrylaten, 1 Gew.-% Photoinitiator sowie 8,5 Gew.-% Hilfsstoffen) wurde in einem Zweischnellenextruder bei einer Massetemperatur von 130°C extrudiert und durch eine Breitschlitzdüse ausgetragen. Die aus der Düse ausgetretene Schmelze wurde in den Spalt eines Zweiwalzenkalenders eingeführt, beide Walzen waren auf 80°C beheizt. Über die eine Kalandervalze wurde eine mit einem Haftlack beschichtete PET-Folie als Basisfolie in den Kalenderspalte eingeführt und über die andere eine PET-Schutzfolie. Der erhaltene Sandwich-Verbund wurde abgekühlt und konfektioniert.
- 10 [0056] Das erhaltene fotoempfindliche Flexodruckelement wurde nach Abziehen der Schutzfolie durch 30 min Belichten von der Vorderseite und 30 min Belichten von der Rückseite jeweils mit UV-A-Licht vollflächig vernetzt. Die Platte war transparent.
- [0057] Die Platte wurde anschließend wie oben beschrieben auf den Zylinder der Laserapparatur montiert, Linien in den besagten Abständen bzw. Testmotive eingraviert und ausgewertet. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Abb. 1 zeigt eine mikroskopische Aufnahme des erhaltenen Testmotivs.

15

## Beispiel 1

- 20 [0058] Es wurde wie im Vergleichsbeispiel vorgegangen, nur wurde während der Herstellung des Flexodruckelementes 1 Gew.-% (bezüglich der Summe aller Komponenten der Schicht) eines feinteiligen pyrogenen Siliciumdioxids mit einer spezifischen Oberfläche von 160 m<sup>2</sup>/g und einer durchschnittlichen Primärpartikelgröße von 10 bis 20 nm (Aerosil® R 8200, degussa.) als Füllstoff zugegeben.
- [0059] Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Abb. 2 zeigt eine mikroskopische Aufnahme des erhaltenen Testmotivs.

25

## Beispiele 2-3

- [0060] Es wurde wie im Vergleichsbeispiel vorgegangen, nur wurde während der Herstellung des Flexodruckelementes die in Tabelle 1 angegebenen Mengen an Siliciumdioxid als Füllstoff zugegeben. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.
- 30 [0061] Die erhaltenen Gravurergebnisse zeigen, dass der erfindungsgemäße Zusatz von nur 1% Füllstoff bereits eine drastische Verbesserung der Auflösung zur Folge hat. Während Linien im 20 mm-Abstand bei der Platte ohne Füllstoff überhaupt nicht mehr auflösen sind und statt dessen zu einer einzigen Linie zusammenfallen, sind beide Linien bei Anwesenheit von 1% SiO<sub>2</sub> aufzulösen.
- 35 [0062] Die Abbildungen zeigen, dass die Ränder der dargestellten Positivelemente deutlich schärfer sind, wenn der Füllstoff anwesend ist. Ohne Füllstoff sind an den Kanten dunkle Schmelztropfen zu erkennen, die bei den erfindungsgemäß gefüllten Platten nicht vorhanden sind.
- [0063] Auch das Negativelement ist im Falle der gefüllten Platte deutlich besser zu erkennen.

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1: Ergebnisse der Lasergravur-Experimente:

Nr.	Füllstoff	Menge [Gew. %]	Gravur- tiefe [µm]	Aussehen	20 µm-Abstand			40 µm-Abstand			60 µm-Abstand		
					1. Linie [µm]	2. Linie [µm]	Abstand [µm]	1. Linie [µm]	2. Linie [µm]	Abstand [µm]	1. Linie [µm]	2. Linie [µm]	Abstand [µm]
Vgl.	-	0 %	400	starke Schmelzränder	67	nur eine einzige Linie, kein Steg mehr		45	46	17	44	47	35
1	Aerosil	1 %	450	o.k., keine Schmelzränder	35	35	5	35	37	25	37	39	43
2	Aerosil	3 %	360	o.k., keine Schmelzränder	36	37	5	38	40	23	40	42	41
3	Aerosil	5 %	450	o.k., keine Schmelzränder	35	37	9	38	35	23	36	42	40



# DE 101 13 926 A 1

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Flexodruckformen mittels Lasergravur umfassend die folgenden Schritte:

- (a) Aufbringen von mindestens einer fotochemisch vernetzbaren Reliefschicht auf einen dimensionsstabilen Träger, wobei die Reliefschicht mindestens ein elastomeres Bindemittel, eine polymerisierbare Verbindung, einen Fotoinitiator oder ein Fotoinitiatorsystem sowie einen feinteiligen Füllstoff umfasst,  
(b) vollflächiges Vernetzen der Reliefschicht durch Bestrahlen mit aktinischem Licht,  
(c) Eingravieren eines druckenden Reliefs in die vernetzte Reliefschicht mittels eines Lasers,

**dadurch gekennzeichnet**, dass es sich bei dem Füllstoff um einen oxidischen, silikatischen oder zeolithischen Feststoff mit einer Partikelgröße zwischen 1 und 400 nm handelt, und die eingesetzte Menge 0,1 bis 8 Gew.% bzgl. der Menge aller Komponenten der Reliefschicht beträgt, mit der Maßgabe, dass die Reliefschicht transparent ist.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass 0,2 bis 5 Gew.% des Füllstoffes eingesetzt werden.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die spezifische Oberfläche des Füllstoffes 30 bis 300 m<sup>2</sup>/g beträgt.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet es sich bei dem Füllstoff um ein pyrogenes Oxid handelt.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem pyrogenen Oxid um mindestens eines ausgewählt aus der Gruppe von pyrogenem Siliciumdioxid, pyrogenem Titandioxid, pyrogenem Aluminiumoxid oder pyrogenem aluminiumdotiertem Siliciumdioxid handelt.

---

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

---

- Leerseite -

Abbildung 1: Flexodruckplatte gemäß Beispiel 1 ohne Füllstoff  
nach Lasergravur

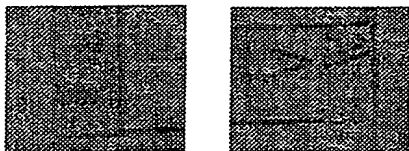
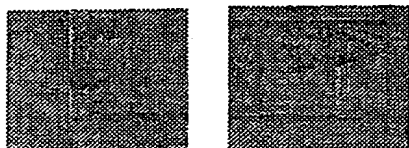


Abbildung 2: Flexodruckplatte gemäß Beispiel 2 mit 1 Gew. % Aero-  
sil nach Lasergravur



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINE(S) OR MARK(S) ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**